

5531



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>B05D 7/00, 3/02, 3/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/67919</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 16. November 2000 (16.11.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP00/03267 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 12. April 2000 (12.04.00)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 199 20 801.8      6. Mai 1999 (06.05.99)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ALLARD, Euring, Maxime [FR/FR]; 20, rue de Primevires, F-67120 Dachstein (FR). JAECQUES, Cyrille [FR/FR]; 23, rue des Roseaux, F-67590 Schweighouse (FR). KAUFFER, Isabelle [FR/IT]; Via Archimede, 2, I-20040 Usmate (IT).  <b>(74) Anwalt:</b> FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> HIGHLY SCRATCH-RESISTANT MULTI-LAYER PAINT COATING, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND THE USE THEREOF		
<b>(54) Bezeichnung:</b> HOCHKRAZTFESTE MEHRSCHICHTIGE LACKIERUNG, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG		
<b>(57) Abstract</b>  <p>The invention relates to highly scratch-resistant multi-layer clear lacquer coatings and multi-layer paint coatings containing the same, for primed or unprimed substrates. Said coatings are produced as follows: (1) At least one clear lacquer layer (I) consisting of one coating agent (I) which can be hardened thermally or by actinic radiation, is applied to the surface of the substrate or wet-on-wet to the surface of a base coat layer (III) and is partially hardened. (2) An additional clear lacquer layer (II) consisting of a coating agent (II) which can be optionally hardened thermally or by actinic radiation and which contains nanoparticles is applied to the surface of the clear lacquer layer(s) (I). (3) Subsequently, the clear lacquer layers I and II and optionally the base coat layer (III) are hardened together thermally and by actinic radiation. In an alternative embodiment, the clear lacquer layers (I) can optionally be completely hardened together with the base coat layers (III) by thermal means or by actinic radiation. According to this embodiment, the exterior surface of the clear lacquer layers (I) is roughened, the clear lacquer layer (II) is applied and then hardened by actinic radiation, or optionally by thermal means.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>  <p>Hochkraztfeste mehrschichtige Klarlackierungen und diese enthaltende Mehrschichtlackierungen für grundierte oder ungrundierte Substrate sind herstellbar, indem man (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats oder naß-in-naß auf die Oberfläche einer Basislackschicht III appliziert und partiell aushärtet und (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man (3) die Klarlackschichten I und II sowie gegebenenfalls die Basislackschicht III gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet. In einer alternativen Ausführungsform können die Klarlackschichten I gegebenenfalls zusammen mit den Basislackschichten III vollständig mit aktinischer Strahlung und thermisch ausgehärtet werden, wonach man die äußere Oberfläche der Klarlackschichten I aufraut, mit der Klarlackschicht II beschichtet und diese mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch aushärtet.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## **Hochkratzfeste mehrschichtige Lackierung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue hochkratzfeste mehrschichtige Klarlackierung auf der Basis mindestens zweier mit aktinischer Strahlung härtpbarer Beschichtungsstoffe. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen hochkratzfesten mehrschichtigen Klarlackierung in der Automobilerst- und -reparaturalackierung, der industriellen Lackierung, inclusive Coil Coating und Container Coating, der Kunststofflackierung und der Möbellackierung. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Klarlackierungen.

Automobilkarosserien, Kunststoffteile für Automobile oder Haushaltsgeräte und industrielle Bauteile werden heutzutage durch eine Klarlackierung geschützt. Hierbei kann die Klarlackierung als alleinige Lackschicht verwendet werden oder die oberste Schicht einer mehrschichtigen Decklackierung bilden.

Insbesondere Automobilkarosserien sind größtenteils mit einem mehrschichtigen Decklackaufbau versehen. Als letzte Überzugsschicht werden häufig Klarlacke aufgetragen. Hierfür kommen die üblichen und bekannten Einkomponenten (1K)-, Zweikomponenten (2K)-, Mehrkomponenten (3K, 4K)- Pulver- oder Pulverslurry-Klarlacke oder UV-härtbare Klarlacke in Betracht.

Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke werden beispielsweise in den Patentschriften US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 beschrieben.

Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990 bekannt.

- 5 Ein Pulverlack, welcher thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar ist, ist aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 844 286 bekannt. Er enthält ein ungesättigtes Bindemittel und ein zweites hiermit copolymerisierbares Harz sowie einen Photoinitiator und einen thermischen Initiator und ist somit thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Allerdings wird dieser Dual Cure-Pulverlack als
- 10 pigmentierter Decklack verwendet, welcher an der Oberfläche mit UV-Licht und in den substratnahen Bereichen thermisch gehärtet wird. Ob dieser bekannte Pulverlack auch für die Herstellung von Klarlackschichten, insbesondere in Mehrschichtlackierungen tauglich ist, läßt sich der Patentschrift nicht entnehmen.
- 15 Bei Pulverslurry-Lacken handelt es sich um Pulverlacke in Form wäßriger Dispersionen. Derartige Slurries sind beispielsweise in der US Patentschrift US-A-4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 18 392.4 und DE-A-196 13 547 und der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471.7 beschrieben.
- 20 UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540 884, EP-A-0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor.
- Jeder dieser Klarlacke weist spezifische Stärken und Schwächen auf. So erhält
- 25 man mit Hilfe dieser Klarlacke Mehrschichtlackierungen, die den optischen Anforderungen genügen. Indes sind die kratzfesten Einkomponenten(1K)-Klarlacke manchmal nicht genügend witterungsbeständig, wogegen die witterungsbeständigen Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke oftmals nicht genügend kratzfest sind. Manche Einkomponenten(1K)-
- 30 Klarlacke sind zwar kratzfest und witterungsstabil, weisen aber in Kombination

mit häufig angewandten Wasserbasislacken Oberflächenstörungen wie Schrumpf (wrinkling) auf.

Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke und UV-härtbare Klarlacke dagegen  
5 weisen eine nicht völlig befriedigende Zwischenschichthaftung auf, ohne daß die Probleme der Kratzfestigkeit oder der Etchbeständigkeit völlig gelöst wären.

Aus der EP-A-0 568 967 ist ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen bekannt, bei dem eine thermisch härtbare  
10 Klarlackschicht nach dem Naß-in-naß-Verfahren auf eine pigmentierte Basislackschicht aufgetragen wird, wonach die beiden Schichten in der Wärme gemeinsam ausgehärtet werden. Auf die ausgehärtete Klarlackschicht wird anschließend mindestens eine weitere Klarlackschicht auf der Basis von mit  
15 aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen aufgetragen und mit aktinischer Strahlung oder mit aktinischer Strahlung und thermisch ausgehärtet. Dieses Verfahren liefert Klarlacküberzüge von hoher Chemikalienfestigkeit und optischer Qualität. Indes ist die Kratzfestigkeit nicht befriedigend.

Außerdem geht aus der EP-A-0 568 967 ein Verfahren hervor, bei dem ein mit  
20 aktinischer Strahlung härtpbarer Beschichtungsstoff auf die pigmentierte Basislackschicht aufgetragen und ausgehärtet wird. Anschließend wird eine weitere Schicht desselben Beschichtungsstoffs appliziert und mit aktinischer Strahlung gehärtet. Es resultiert zwar eine hochglänzende Oberfläche ohne wahrnehmbare Struktur, indes vergilbt der betreffende Klarlacküberzug. Auch die  
25 Kratzfestigkeit läßt nach wie vor zu wünschen übrig.

In neuerer Zeit wurden sogenannte Sol-Gel-Klarlacke auf Basis von siloxanhaltigen Lackformulierungen entwickelt, die durch Hydrolyse und Kondensation von Silanverbindungen erhalten werden. Diese Lacke, die als  
30 Überzugsmittel für Beschichtungen von Kunststoffen verwendet werden, werden

beispielsweise in den deutschen Patentschriften DE-A-43 03 570, 34 07 087, 40 11 045, 40 25 215, 38 28 098, 40 20 316 oder 41 22 743 beschrieben.

Sol-Gel-Klarlacke verleihen Kunststoff-Substraten wie z. B. Brillengläsern oder Motorradhelm-Visieren eine sehr gute Kratzfestigkeit. Diese Kratzfestigkeit wird von den bekannten OEM (Original Equipment Manufacturing)-Klarlacken, die üblicherweise bei der Erstlackierung von Fahrzeugen verwendet werden, nicht erreicht. Seitens der Automobilindustrie wird nun die Anforderung gestellt, diese verbesserte Kratzfestigkeit auch auf die bei der Lackierung von Automobilen verwendeten Klarlackschichten zu übertragen. Hierbei sollen vor allem die besonders stark beanspruchten Teile der Automobilkarosserien wie Motorhaube, Stoßfänger, Schweller oder Türen im Bereich der Türgriffe besser geschützt werden.

Der Ersatz der üblicherweise in der Automobillackierung eingesetzten OEM-Klarlacke oder OEM-Pulverslurry-Klarlacke durch Sol-Gel-Klarlacke ist indes nicht ohne weiteres möglich, weil sie hierfür z. B. zu spröde sind oder weil bei dem Versuch, sie an die OEM-Anforderungen anzupassen, häufig nur schlechte optische Eigenschaften (Appearance) erzielt werden. Des weiteren können sie nicht in Dicken  $> 8$  bis  $10 \mu\text{m}$  appliziert werden. Außerdem können Bestandteile der Sol-Gel-Klarlacke bei ihrer Trocknung und/oder Härtung wegschlagen, d. h., sie werden vom Substrat absorbiert, wodurch die Härte der betreffenden Klarlackschichten verloren geht. Vor allem aber sind die Sol-Gel-Klarlacke zu teuer.

Der ökonomisch günstigere Einsatz der Sol-Gel-Klarlacke als zusätzliche Überzugsschicht über die bisher verwendeten Klarlacke ergibt Haftungsprobleme innerhalb der mehrschichtigen Klarlackierung zwischen der Klarlackschicht und der Sol-Gel-Schicht, die insbesondere nach Steinschlag und bei Belastung durch Schweißwasser auftreten. Dieses Problem wird in manchen Fällen noch dadurch

verstärkt, daß auch die Haftung zwischen der Klarlackschicht und dem Substrat in Mitleidenschaft gezogen wird.

5 Diese Probleme können bis zu einem gewissen Grad dadurch gelöst werden, daß man die Klarlackschicht, welche mit dem Sol-Gel-Klarlack überzogen werden soll, nur teilweise aushärtet, so daß der Sol-Gel-Überzug bei dem gemeinsamen Aushärten gewissermaßen chemisch auf der Klarlackschicht verankert werden kann. Indes erfordert die zweite Klarlackschicht für ihre Aushärtung eine lange Ofentrocknungszeit, was ein erheblicher Nachteil ist.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue mehrschichtige Klarlackierung bereitzustellen, welcher die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern in einfacher Weise herstellbar, hochkratzfest, witterungsstabil, vergilbungsfrei, hart, flexibel und von Oberflächenstörungen frei  
15 ist, auf allen Substraten sowie innerhalb der Klarlackierung eine hohe Haftung aufweist und sich in der für einen hervorragenden optischen Gesamteindruck notwendigen hohen Schichtdicke herstellen läßt. Außerdem ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein neues Verfahren der Herstellung solcher ein- oder mehrschichtiger Klarlackschichten aus mindestens zwei mit aktinischer Strahlung  
20 härtbaren Beschichtungsstoffen bereitzustellen.

Demgemäß wurde die neue hochkratzfeste mehrschichtige Klarlackierung A für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, welches herstellbar ist, indem man

25

- (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert und partiell aushärtet und
- 30 (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend

Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man

- 5 (3) die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.

Als Alternative hierzu wurde die weitere neue hochkratzfeste mehrschichtige Klarlackierung A für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, welche herstellbar ist, indem man

10

- (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert, aushärtet und aufraut,

- 15 (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man

- 20 (3) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.

Die beiden neuen hochkratzfesten mehrschichtigen Klarlackierungen A werden im folgenden als die „erfindungsgemäßen Klarlackierungen A“ bezeichnet.

25

Des weiteren wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten mehrschichtigen Klarlackierung A auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat gefunden, bei dem man



- (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert und partiell aushärtet und
- 5 (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- 10 (3) die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.

Als Alternative hierzu wurde das weitere neue Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten mehrschichtigen Klarlackierung A auf einem grundierten oder  
15 ungrundierten Substrat gefunden, bei dem man

- (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert, aushärtet und aufrauhet,
- 20 (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- 25 (3) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.

Die beiden neuen Verfahren zur Herstellung von hochkratzfesten  
30 Klarlackierungen A werden im folgenden als „erfindungsgemäße Verfahren A“ bezeichnet.

Außerdem wurde die neue hochkratzfeste farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, welche herstellbar ist, indem man

5

- (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislacksschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,

10

- (2) mindestens eine Klarlacksschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislacksschicht III naß-in-naß appliziert und partiell aushärtet und

15

- (3) eine weitere Klarlacksschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlacksschicht(en) I appliziert, wonach man

20

- (4) die Basislacksschicht(en) III und die Klarlacksschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.

Als Alternative hierzu wurde des weiteren die neue hochkratzfeste farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, welche herstellbar ist, indem man

25

- (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislacksschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,

30

- (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III naß-in-naß appliziert,
- 5 (3) die Basislackschicht III und Klarlackschicht(en) I gemeinsam thermisch und mit aktinischer Strahlung aushärtet,
- (4) die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I aufrauht,
- 10 (5) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- 15 (6) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.

Im folgenden werden die neuen farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen B als „erfindungsgemäße Mehrschichtlackierungen B“  
20 bezeichnet.

Darüber hinaus wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat gefunden, bei dem man

25

- (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,

30

- (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III naß-in-naß appliziert und partiell aushärtet und
- 5 (3) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- 10 (4) die Basislackschicht(en) III und die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.

Als Alternative hierzu wurde das weitere neue Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten farb-und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B auf einem  
15 grundierten oder ungrundierten Substrat gefunden, bei dem man

- (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats  
20 appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,
- (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III naß-in-naß appliziert,  
25
- (3) die Basislackschicht III und Klarlackschicht(en) I gemeinsam thermisch und mit aktinischer Strahlung aushärtet,
- (4) die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I aufrauht,  
30

- (5) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man

5

- (6) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.

Im folgenden werden die beiden neuen Verfahren als „erfindungsgemäße  
10 Verfahren B“ bezeichnet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „thermische  
Härtung“ die durch Hitze initiierte Härtung einer Lackschicht aus einem  
15 Beschichtungsstoff, bei der üblicherweise ein separat vorliegendes  
Vernetzungsmittel angewandt wird. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als  
Fremdvernetzung bezeichnet. Sind die Vernetzungsmittel in die Bindemittel  
bereits eingebaut, spricht man auch von Selbstvernetzung. Erfindungsgemäß ist  
die Fremdvernetzung von Vorteil und wird deshalb bevorzugt angewandt.

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung  
Elektronenstrahlung oder vorzugsweise UV-Strahlung zu verstehen. Die Härtung  
durch UV-Strahlung wird üblicherweise durch radikalische oder kationische  
Photoinitiatoren initiiert und ist ihrem Mechanismus nach eine radikalische oder  
25 kationische Photopolymerisation.

Werden die thermische und die Härtung mit aktinischem Licht bei einem  
Beschichtungsstoff gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure“.

30 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den  
Fachmann nicht vorhersehbar, daß die sehr komplexe Aufgabe, welche der  
Erfindung zugrunde liegt mit Hilfe der erfindungsgemäßen Klarlackierung A und

der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung B sowie der erfindungsgemäßen Verfahren zu ihrer Herstellung gelöst werden konnte. Besonders überraschend ist, daß nicht nur die Zwischenschichthaftung innerhalb der erfindungsgemäßen Klarlackierung A, sondern auch die Haftung zu der Basislackschicht III innerhalb  
5 der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung B weit über das bekannte Maß hinaus verbessert sind. Dabei weisen die erfindungsgemäße Klarlackierung A und die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung B hervorragende optische Eigenschaften auf, insbesondere eine hohe Fülle, hohe DOI-Werte, einen hohen Glanz und keine Vergilbung. Aufgrund der Dual Cure-Härtung können auch  
10 komplexe Bauteile und Formteile in ihren Schattenbereichen in einfacher Weise vollständig ausgehärtet werden. Bei alledem sind die erfindungsgemäße Klarlackierung A und die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung B von einer hervorragenden Witterungs- und Chemikalienstabilität. Nicht zuletzt aber sind sie außerordentlich kratzfest und widerstehen sogar der Behandlung mit Stahlwolle.  
15 Vor allem aber werden sie nicht durch die üblicherweise in Autowaschanlagen angewandten Vorrichtungen geschädigt.

Die erfindungsgemäße Klarlackierung A eignet sich hervorragend für die Lackierung eines grundierten oder ungrundierten Substrats.

20

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die einer kombinierten Härtung unter Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung zugänglich sind in Betracht, das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und  
25 harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel. Demnach ist die erfindungsgemäße Klarlackierung A auch für Anwendungen außerhalb der Automobillackierung geeignet, insbesondere für die Lackierung von Möbeln und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet sie sich für  
30 die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen oder Felgen.

Insbesondere ist die erfindungsgemäße Klarlackierung A als Überzug von Basislacken geeignet, vorzugsweise in der Automobilindustrie. Besonders geeignet ist sie als Klarlackierung über Wasserbasislacken auf Basis von Polyestern, Polyurethanharzen und Aminoplastharzen, insbesondere im Rahmen  
5 der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung B.

Mit der erfindungsgemäßen Klarlackierung A oder der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung B können insbesondere auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF,  
10 MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es kann auch für  
15 die Beschichtung von üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie  
20 mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen werden.

Die erfindungsgemäße Klarlackierung A ist herstellbar, indem man in einem ersten Verfahrensschritt mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die  
25 Oberfläche des Substrats appliziert.

Somit kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung lediglich eine Klarlackschicht I aus dem Beschichtungsstoff I aufgetragen werden. Es können jedoch zwei oder mehr solcher Klarlackschichten I appliziert werden. Hierbei können jeweils  
30 unterschiedliche Beschichtungsstoffe I für den Aufbau der Klarlackschichten I angewandt werden. In den allermeisten Fällen wird indes das angestrebte

Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Klarlackierung A mit einer Klarlackschicht I erzielt.

Die Klarlackschicht I wird in einer Naßschichtdicke aufgetragen, daß nach der  
5 Aushärtung in der fertigen erfindungsgemäßen Klarlackierung A eine  
Trockenschichtdicke von 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 75, besonders  
bevorzugt 20 bis 55 und insbesondere 20 bis 35µm resultiert.

Die Applikation des Beschichtungsstoffs I zum Zwecke der Herstellung der  
10 Klarlackschicht I kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B.  
Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen erfolgen.  
Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel  
Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag  
(ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel  
15 Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikationen kann bei Temperaturen von max. 70  
bis 80 °Celsius durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten  
erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung  
eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs I und seines  
gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das  
20 Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff I nur sehr kurz in  
der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem  
gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem  
25 geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Beschichtungsstoff  
I selbst, betrieben wird.

Bevorzugt wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer  
Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch  
30 werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Beschichtungsstoffs I und  
des Overspray vermieden.



Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden auch bei der Herstellung der Klarlackschicht II oder der Basislackschicht III sowie gegebenenfalls weiterer Lackschichten im Rahmen der erfindungsgemäßen  
5 Verfahren A oder B angewandt werden.

Erfindungsgemäß wird die Klarlackschicht I nach ihrer Applikation partiell ausgehärtet. Methodisch gesehen unterscheidet sich die partielle Aushärtung nicht von einer üblicherweise erfolgenden vollständigen Aushärtung einer Lackschicht.  
10 Es wird hierbei lediglich so lange vernetzt, daß die Klarlackschicht I einerseits eine für die Zwecke der erfindungsgemäßen Verfahren A oder B ausreichende Dimensionsstabilität und andererseits genügend der nachstehend beschriebenen vernetzungsfähigen funktionellen Gruppen (a11) und (a21) und/oder (a12) und (a22) (komplementäre funktionelle Gruppen) für die Nachvernetzung und für die  
15 Zwischenschichthftung aufweist. Das Ausmaß der partiellen Aushärtung kann daher breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des jeweiligen Einzelfalls. Es kann indes vom Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fachwissens und/oder anhand einfacher Vorversuche ermittelt werden. Vorzugsweise werden 0,5 bis 99,5, besonders bevorzugt 1 bis 99, ganz besonders  
20 bevorzugt 2 bis 90 und insbesondere 3 bis 80 Mol-% der in dem Beschichtungsstoff I vorhandenen vernetzungsfähigen funktionellen Gruppen umgesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn die Klarlackschicht I nach ihrer partiellen Aushärtung noch klebrig ist.

25 Erfindungsgemäß kann Klarlackschicht I mit aktinischer Strahlung oder thermisch oder mit aktinischer Strahlung und thermisch partiell ausgehärtet werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil die Klarlackschicht I mit aktinischer Strahlung partiell auszuhärten, weil hierbei der Vernetzungsgrad besonders gut über den Eintrag von Strahlungsenergie gesteuert werden kann.

30

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 30 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Klarlackschicht I oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie  
5 Lösemittel, Wasser oder Kohlendioxid, wenn der Beschichtungsstoff mit überkritischem Kohlendioxid als Lösemittel appliziert worden ist. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 80 °Celsius unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Klarlackschicht I eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige  
10 Vernetzung.

Erfindungsgemäß erfolgt die Aushärtung mit aktinischer Strahlung mit UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im  
15 Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Klarlackschicht I gewährleistet werden.

Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu  
20 vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche  
25 gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken wie Automobilkarosserien können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche  
30 (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden

mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten (partiell) ausgehärtet werden.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise  
5 in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

Hierbei kann die (partiell) Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch  
10 mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

Auch die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf,  
15 sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, besonders bevorzugt 80 bis 100 °C und insbesondere 90 bis 100 °C  
20 während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 30 min. Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180 °C, vorzugsweise 160 °C und insbesondere  
25 140 °C nicht zu überschreiten.

Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen angewandt, können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann  
30 beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als

vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

5

Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Härtungsmethoden auch bei der Herstellung der Klarlackschicht II oder der Basislackschicht III sowie gegebenenfalls weiterer Lackschichten im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahren A oder B angewandt werden.

10

Der erfindungsgemäß für die Herstellung der Klarlackschicht I zu verwendende Beschichtungsstoff I enthält mindestens einen Bestandteil (a1) mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (a11), welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen.

15

Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen (a11) sind Epoxidgruppen oder olefinisch ungesättigte Doppelbindungen, wie sie in Vinyl-, Allyl-, Cinnamoyl-, Methacryl- oder Acrylgruppen, insbesondere Methacryl- oder Acrylgruppen, vorliegen. Bekanntermaßen werden die Epoxidgruppen für die kationische Photopolymerisation verwendet, wogegen die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen in der Hauptsache für die radikalische Photopolymerisation in Betracht kommen. Erfindungsgemäß kann der Bestandteil (a1) Epoxidgruppen und olefinische Doppelbindungen enthalten, so daß er nach beiden Mechanismen der Vernetzung mit aktinischer Strahlung unterworfen werden kann. Es ist indes von Vorteil, ausschließlich olefinisch ungesättigte Doppelbindungen der genannten Art als funktionelle Gruppen (a11) zu verwenden.

20

Des weiteren kann der erfindungsgemäß zu verwendende Bestandteil (a1) mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei funktionelle Gruppen (a12), welche mit den komplementären funktionellen Gruppen (a22) des nachstehend

25

30

beschriebenen Bestandteils (a2) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können, enthalten.

Beispiele geeigneter komplementärer funktioneller Gruppen (a12) und (a22) ergeben sich aus der nachfolgenden Übersicht, worin R für organische Gruppen steht.

**Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen (a12) und (a22) im**

10

<u>Bestandteil (a1)</u>	und	<u>Bestandteil (a2)</u>
	oder	
<u>Bestandteil (a2)</u>	und	<u>Bestandteil (a1)</u>

15

-SH

-C(O)-OH

-NH<sub>2</sub>

-C(O)-O-C(O)-

-OH

-NCO

20

-NH-C(O)-OR

-CH<sub>2</sub>-OH

25

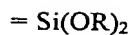
-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)<sub>2</sub>

-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)

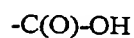
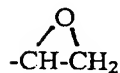
30

-NH-C(O)-NR<sub>2</sub>

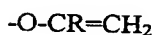
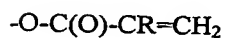
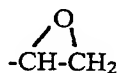
20



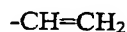
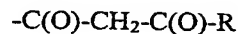
5



10



15



20

Die Auswahl der jeweiligen komplementären Gruppen (a12) und (a22) richtet sich zum einen danach, daß sie keine unerwünschten durch aktinische Strahlung initiierten Reaktionen eingehen oder die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die thermische Härtung erfolgen soll. Hierbei ist es, insbesondere im Hinblick auf thermisch sensible Substrate wie Kunststoffe, erfindungsgemäß von Vorteil, einen Temperaturbereich zu wählen, welcher 100 °C, insbesondere 80 °C nicht überschreitet. Im Hinblick auf diese Rahmenbedingungen haben sich Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen als komplementäre funktionelle Gruppen als vorteilhaft erwiesen, weswegen sie erfindungsgemäß bevorzugt angewandt werden. Besondere Vorteile resultieren, wenn die Hydroxylgruppen als

funktionelle Gruppen (a12) und die Isocyanatgruppen als funktionelle Gruppen (a22) verwendet werden.

5 Sofern in dem Bestandteil (a1) keine funktionelle Gruppe (a12) vorhanden ist, ist in dem Beschichtungsstoff I zwingend mindestens ein thermisch härtpbarer Bestandteil (a7) der nachstehend im Detail beschrieben wird, enthalten.

Demnach handelt es sich bei dem besonders vorteilhaften Bestandteil (a1) um eine mit aktinischer Strahlung oder thermisch härtpbare oligomere oder polymere  
10 Verbindung, welche ggf. mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei Hydroxylgruppe(n) (a12) und mindestens zwei und insbesondere drei (Meth)Acrylgruppen (a11) enthält.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer oligomeren Verbindung  
15 eine Verbindung verstanden, welche im allgemeinen im Mittel 2 bis 15 sich wiederholende Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Unter einer polymeren Verbindung wird dagegen eine Verbindung verstanden, welche im allgemeinen im Mittel mindestens 10 sich wiederholende Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Verbindungen dieser Art werden von der Fachwelt  
20 auch als Bindemittel oder Harze bezeichnet.

Im Unterschied dazu ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter einer niedermolekularen Verbindung, eine Verbindung zu verstehen, welche sich im wesentlichen nur von einer Grundstruktur oder einer Monomereinheit ableitet.  
25 Verbindungen dieser Art werden von der Fachwelt im allgemeinen auch als Reaktivverdünner bezeichnet.

Die als Bindemittel (a1) eingesetzten Polymere bzw. Oligomere weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000,  
30 bevorzugt von 1.000 bis 5.000, auf. Bevorzugt weisen sie ein Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von

500 bis 900, auf. Außerdem weisen sie bei 23 °C bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPas auf. Vorzugsweise werden sie in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% und insbesondere 15 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs I angewandt.

Beispiele geeigneter Bindemittel oder Harze (a1) entstammen den Oligomer- und/oder Polymerklassen der (meth)acrylfunktionellen (Meth)Acrylcopolymeren, Polyetheracrylaten, Polyesteracrylaten, Polyestern, Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten, Aminoacrylaten, Melaminacrylaten, Silikonacrylaten und Phosphazencacrylaten und den entsprechenden Methacrylaten. Bevorzugt werden Bindemittel (a1) eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate, Phosphazenc(meth)acrylate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt Urethan(meth)acrylate, insbesondere aliphatische Urethan(meth)acrylate, eingesetzt.

Die Urethan(meth)acrylate (a1) werden erhalten durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanates mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung der restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- bzw. Polyisocyanat und Hydroxyalkylester werden dabei bevorzugt so gewählt, daß

- 1.) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und



- 2.) die OH-Gruppen der Hydroxyalkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

5 Außerdem ist es möglich, die Urethan(meth)acrylate (a1) herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt  
10 werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1  
15 beträgt. Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt  
20 werden.

Diese verschiedenen Herstellverfahren der Urethan(meth)acrylate (a1) sind bekannt (vgl. z.B. EP-A-204 161).

25 Eine Flexibilisierung der Urethan(meth)acrylate (a1) ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende isocyanat-funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerkettigen, aliphatischen Diolen und/oder Diaminen, insbesondere aliphatischen Diolen und/oder Diaminen mit mindestens 6 C-Atomen umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition  
30 von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

Als Beispiele für geeignete Urethan(meth)acrylate (a1) seien auch die folgenden, im Handel erhältlichen polyfunktionellen aliphatischen Urethanacrylate genannt:

- 5 - Crodamer® UVU 300 der Firma Croda Resins Ltd., Kent, Großbritannien;
- Genomer® 4302, 4235, 4297 oder 4316 der Firma Rahn Chemie, Schweiz;
- Ebecryl® 284, 294, IRR351, 5129 oder 1290 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- 10 - Roskydal® LS 2989 oder LS 2545 oder V94-504 der Firma Bayer AG, Deutschland;
- Viaktin® VTE 6160 der Firma Vianova, Österreich; oder
- Laromer® 8861 der Firma BASF AG sowie davon abgewandelte Versuchsprodukte.

15

Ein Beispiel für ein geeignetes Polyphosphazen(meth)acrylat (a1) ist das Phosphazendimethacrylat der Firma Idemitsu, Japan.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff I enthält des weiteren einen Bestandteil  
20 (a2).

Auch bei diesem Bestandteil (a2) handelt es sich um ein Harz im Sinne der vorstehend bei der Beschreibung der Harze (a1) aufgeführten Definition. Somit entstammen auch die Harze (a2) aus den vorstehend beschriebenen Oligomer- und  
25 Polymerklassen. Von Vorteil sind hierbei die (meth)acrylfunktionellen (Meth)Acrylcopolymere, welche daher erfindungsgemäß bevorzugt als Harze (a2) verwendet werden.

Vorzugsweise werden die Harze (a2) in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% und insbesondere 15 bis 70 Gew.-%,  
30 jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs I angewandt.

Die Harze (a2) enthalten mindestens zwei, insbesondere mindestens drei funktionelle Gruppen (a21), welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a21) sind die vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen (a11).

Des weiteren enthalten die Harze (a2) mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei funktionelle Gruppen (a22), welche der thermischen Vernetzung dienen. Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen dieser Art lassen sich der vorstehenden Übersicht entnehmen. Isocyanatgruppen sind hierbei besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt als funktionelle Gruppen (a22) verwendet. Besondere Vorteile resultieren, wenn die Harze (a2) einen Gehalt von Isocyanatgruppen (a22) von 7 bis 20 Gew. -%, besonders bevorzugt 8 bis 18 Gew. -% und insbesondere 9 bis 17 Gew. -%, jeweils bezogen auf das Harz (a2), aufweisen.

Beispiele geeigneter Harze (a2) der vorstehend beschriebenen Art werden beispielsweise in den Patentschriften US-A-5,234,970, EP-A-0 549 116 oder EP-A-0 618 244 beschrieben.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoffs I kann mindestens einen Photoinitiator (a3) enthalten. Wenn der Beschichtungsstoff I bzw. die Klarlackschicht I mit UV-Strahlung vernetzt werden soll, ist die Verwendung eines Photoinitiators (a3) im allgemeinen notwendig. Sofern sie mitverwendet werden, sind sie in dem Beschichtungsstoff I bevorzugt in Anteilen von 0,1 bis 10 Gew.-%, 1 bis 8 Gew.-% und insbesondere 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs I, enthalten.

Beispiele geeigneter Photoinitiatoren sind solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-

Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf

5 Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoiner oder Benzoinether oder Phosphinoxide. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma

10 BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

Neben den Photoinitiatoren (a3) können übliche Sensibilisatoren wie Anthracen in wirksamen Mengen verwendet werden.

15 Des weiteren kann der Beschichtungsstoff I mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung (a4) enthalten. Diese bilden ab 80 bis 120 °C Radikale, welche die Vernetzungsreaktion starten. Beispiele für thermolabile radikalische Initiatoren sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren,

20 Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. C-C-spaltende Initiatoren sind besonders bevorzugt, da bei ihrer thermischen Spaltung keine gasförmigen Zersetzungsprodukte gebildet werden, die zu Störungen in der Lackschicht führen könnten. Sofern sie mit verwendet werden, liegen ihre Mengen im allgemeinen zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%,

25 %, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs I.

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff I mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner (a5) enthalten.

Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktiverdünner (a5) sind oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind.

Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen.

10 Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C<sub>5</sub>-Schnitt).

Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole (a5) weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht Mw von 600 bis 1100 auf.

20 Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktiverdünner (a5) sind hypervverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin, Ditrिमethyloläthan, Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis-hydroxymethyl-butandiol-(1,4) (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser  
25 Reaktiverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hypervverzweigter und dendrimerer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH,  
30 Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner (a5) sind Polycarbonatdiole, Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatdiole oder hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte.

- 5 Beispiele geeigneter reaktiver Lösemittel, welche als Reaktivverdünner (a5) verwendet werden können, sind Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethyl-ether,
- 10 Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmono-nobutylether, Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäureethylester oder 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z.B. Ethoxyethylpropionat, Isopropoxypropanol oder Methoxypropylacetat genannt.
- 15 Als Reaktivverdünner (a5), welche mit aktinischer Strahlung vernetzt werden können, werden beispielsweise (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether, Vinylharnstoffe u.ä. eingesetzt. Als Beispiele seien Alkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat,
- 20 Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxy-
- 25 ethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat, die in der EP-A-250 631 beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine
- 30 Polyoxibutylene Struktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyl-diacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol

eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist. Geeignet sind auch Gemische der genannten Monomeren.

Bevorzugt werden als Reaktivverdünner (a5) Mono- und/oder Diacrylate, wie z.B.

- 5 Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Laromer® 8887 der Firma BASF AG und Actilane® 423 der Firma Akcros Chemicals Ltd., GB, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat eingesetzt.

- 10 Sofern sie mit verwendet werden, werden die Reaktivverdünner (a5) in einer Menge von vorzugsweise 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 65 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs I, angewandt.

- 15 Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens ein übliches und bekanntes Lackadditiv (a6) in wirksamen Mengen, d.h. in Mengen vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Gew.-% und insbesondere bis zu 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs I, enthalten.

20

Beispiele geeigneter Lackadditive (a6) sind

- UV-Absorber;
- 25 - Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
- Radikalfänger;
- 30 - Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat oder Lithiumdecanoat;

- Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- 5 - Entschäumer;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische  
10 Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbon-  
säuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen  
und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;
- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen,  
15 Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren  
Copolymere oder Polurethane;
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- 20 - Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- transparente Pigmente wie Siliziumdioxid;
- 25 - Flammenschutzmittel oder
- Mattierungsmittel.



Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (a6) werden in dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

- 5 Nicht zuletzt kann der Beschichtungsstoff I mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil (a7) in untergeordneten Mengen enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter „untergeordneten Mengen“ Mengen zu verstehen, welche die Dual Cure-Eigenschaften des Beschichtungsstoffs I nicht nachteilig beeinflussen, sondern in vorteilhafter Weise variieren. Sofern sie mit  
10 verwendet werden, soll ihr Anteil an dem Beschichtungsstoff I im allgemeinen 40 Gew.-%, vorzugsweise 35 Gew.-% und insbesondere 30 Gew.-% nicht überschreiten.

- Beispiele geeigneter Bestandteile (a7) sind die von den thermisch härtbaren  
15 Beschichtungsstoffen her bekannten Bindemittel und Vernetzungsmittel.

- Beispiele geeigneter Bindemittel (a7) sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde, Aminoplastharze, Polyurethane,  
20 Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, von denen die Acrylatcopolymerisate, die Polyester, die Polyurethane, die Polyether und die Epoxidharz-Amin-Addukte vorteilhaft sind.

- 25 Geeignete Bindemittel (a7) werden beispielsweise unter den Handelsnamen Desmophen® 650, 2089, 1100, 670, 1200 oder 2017 von der Firma Bayer, unter den Handelsnamen Priplas oder Pripol® von der Firma Uniqema, unter den Handelsnamen Chempol® Polyester oder Polyacrylat-Polyol von der CCP, unter den Handelsnamen Crodapol® 0-85 oder 0-86 von der Firma Croda oder unter  
30 dem Handelsnamen Formrez® ER417 von der Firma Witco vertrieben.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind blockierte Di- und/oder Polyisocyanate.

- Beispiele geeigneter Di- und/oder Polyisocyanate für die Herstellung der blockierten Derivate (a7) sind organische Polyisocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und insbesondere 100 bis 2000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.
- Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind die isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindon-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen,

wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethyldiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethyldiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethyldiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Der Polyisocyanatbestandteil kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten freien Polyisocyanate bestehen.

20

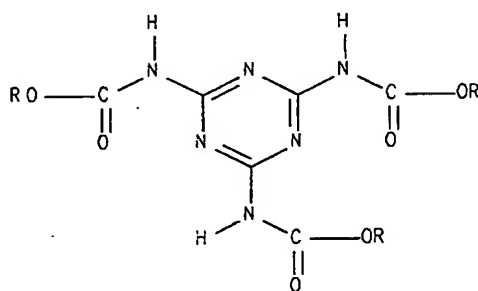
Beispiele für geeignete Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel wie

- i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- ii) Lactame, wie  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\delta$ -Valerolactam,  $\gamma$ -Butyrolactam oder  $\beta$ -Propiolactam;

30

- iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- 5 iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, 10 Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- 15 v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- 20 vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- 25 viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- 30 x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylen-thioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;

- xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
  - xii) Imine wie Ethylenimin;
  - 5 xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
  - 10 xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
  - xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
  - 15 xvi) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie
- Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.
- 20 Als Vernetzungsmittel (a7) können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine der allgemeinen Formel 5



eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (a7) werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, als Vernetzungsmittel (a7) verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Insbesondere kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben. Überdies können die Aminoplastharze auch als Bindemittel (a11) in der Basisfarbe (A1) verwendet werden.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind Siloxane, insbesondere Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind Polyanhydride,  
5 insbesondere Polysuccinsäureanhydrid.

Wenn der Beschichtungsstoff I ein Harz (a1) enthält, welches keine funktionellen Gruppen (a12) aufweist, ist der Bestandteil (a7) in dem Beschichtungsstoff I zwingend enthalten. Erfindungsgemäß ist es hierbei von Vorteil, wenn zu diesem  
10 Zweck die vorstehend beschriebenen Bindemittel (a7) verwendet werden.

Insgesamt ist es für den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff von Vorteil, wenn die komplementären funktionellen Gruppen (a12) und (a22), insbesondere Hydroxylgruppen und die Isocyanatgruppen, in einem molaren Verhältnis von  
15 OH/NCO von 0,5 bis 2 : 1, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 : 1, ganz besonders bevorzugt 0,8 bis 1,2 : 1 und insbesondere 0,8 bis 1,0 : 1 vorliegen.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff I kann in unterschiedlichen Formen vorliegen. So kann er bei entsprechender Wahl seiner  
20 vorstehend beschriebenen Bestandteile als flüssiger Beschichtungsstoff I vorliegen, welcher im wesentlichen frei von organischen Lösemitteln und/oder Wasser ist. Indes kann es sich bei dem Beschichtungsstoff I um eine Lösung oder Dispersion der vorstehend beschriebenen Bestandteile in Wasser und/oder organischen Lösemitteln handeln. Des weiteren kann der Beschichtungsstoff I bei  
25 entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile ein Pulverklarlack I sein. Dieser Pulverklarlack I kann gegebenenfalls in Wasser dispergiert werden, wodurch ein Pulverslurry-Klarlack I resultiert. Dabei kann der Beschichtungsstoff I, wenn es die Reaktivität seiner Bestandteile (a1) und/oder (a7) einerseits und (a2) andererseits zuläßt, ein Einkomponentensystem sein. Besteht  
30 indes die Gefahr, daß die genannten Bestandteile vorzeitig thermisch vernetzen, empfiehlt es sich den Beschichtungsstoff I als Zwei- oder

Mehrkomponentensystem auszulegen, bei dem zumindest der Bestandteil (a2) getrennt von den übrigen Bestandteilen gelagert und erst kurz vor der Verwendung zu diesen hinzugegeben wird.

- 5 Im zweiten Verfahrensschritt wird auf die partiell ausgehärtete Klarlackschicht I eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II appliziert.

- Auch der Beschichtungsstoff II kann als Flüssigkeit, Lösung, Dispersion, Pulverklarlack oder Pulverslurry-Klarlack I vorliegen. Für seine Applikation kommen die vorstehend bei dem Beschichtungsstoff I beschriebenen Methoden zur Anwendung. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, den Beschichtungsstoff II in einer Naßschichtdicke aufzutragen, daß nach der Härtung die Klarlackschicht II in der erfindungsgemäßen Klarlackierung A eine Trockenschichtdicke von vorzugsweise 2 bis 15, besonders bevorzugt 3 bis 10 und insbesondere 4 bis 8 µm hat.

- Die wesentlichen Bestandteile des Beschichtungsstoffs II sind Nanopartikel, insbesondere solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid. Sie weisen eine Teilchengröße < 50 nm auf und haben keinen Mattierungseffekt. Bevorzugt werden Nanopartikel auf der Basis von Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid verwendet.

- Beispiele geeigneter Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid sind pyrogene Siliziumdioxide, welche unter dem Handelsnamen Aerosil® VP8200, VP721 oder R972 von der Firma Degussa oder den Handelsnamen Cab O Sil® TS 610, CT 1110F oder CT 1110G von der Firma CABOT vertrieben werden.

- 30 Im allgemeinen werden diese Nanopartikel in der Form von Dispersionen in mit aktinischer Strahlung härtbaren Monomeren wie die vorstehend beschriebenen



- Reaktivverdünner (a5) vertrieben. Beispiele geeigneter Monomere, welche für den vorliegenden Verwendungszweck besonders gut geeignet sind, sind alkoxyliertes Pentaerythrit-tetra- oder -triacylat, Ditrimethylolpropan-tetra- oder -triacylat, Dineopentylglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat,
- 5 Trishydroxyethylisocyanuratriacylat, Dipentaerythritpenta- oder -hexaacrylat oder Hexandioldiacrylat. Im allgemeinen enthalten diese Dispersionen die Nanopartikel in einer Menge von, jeweils bezogen auf die Dispersionen, 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere 25 bis 50 Gew.-%.
- 10 Ein Beispiel für eine erfindungsgemäß besonders gut geeignete Dispersion von Nanopartikeln ist die Dispersion, welche unter dem Handelsnamen High Link® OG 103-31 von der Firma Clariant Hoechst vertrieben wird.
- 15 Die Dispersionen der Nanopartikel sind in dem Beschichtungsstoff II vorteilhafterweise in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs II, enthalten.
- 20 Des weiteren enthält der Beschichtungsstoff II ein mit aktinischer Strahlung härtpbares Harz. Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung härtpbarer Harze entstammen den Oligomer- und Polymerklassen, welche vorstehend bei dem Harz (a1) beschrieben werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die im Beschichtungsstoff II verwendeten Harze keine funktionellen Gruppen (a12) oder
- 25 (a22) aufweisen. Von diesen Harzen weisen die Urethan(meth)acrylate und die (Meth)Acrylatoligomere besondere Vorteile auf und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet.

Das Harz wird vorteilhafterweise in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs II, angewandt.

- 5    Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff II die vorstehend bei dem Beschichtungsstoff I beschriebenen Bestandteile (a3), (a4), (a5), (a6) und/oder (a7) in den dort angegebenen Mengen enthalten.

- 10    In erfindungsgemäßer Verfahrensweise werden in dem Verfahrensschritt 3 die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch ausgehärtet. Auch hierbei kommen die vorstehend beider partiellen Aushärtung der Klarlackschicht I beschriebenen Methoden und Vorrichtungen zur Anwendung.

- 15    In dem alternativen erfindungsgemäßen Verfahren A, welches insbesondere für die Automobilreparaturlackierung besondere Vorteile hat, wird oder werden die applizierten Klarlackschicht(en) I im ersten Verfahrensschritt nicht partiell sondern vollständig ausgehärtet, wobei die vorstehend beschriebenen Methoden und Vorrichtungen zur Anwendung kommen. Anschließend wird die äußere  
20    Oberfläche der Klarlackschicht(en) I aufgeraut. Hierbei kommen die üblichen und bekannten Aufrauhmethoden wie Schleifen mit Sandpapier oder Stahlwolle oder Feilen oder Bürsten in Betracht. Hiernach wird im zweiten Verfahrensschritt die vorstehend beschriebene Klarlackschicht II appliziert und mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch ausgehärtet, wobei auch hier wieder die  
25    vorstehend beschriebenen Methoden und Vorrichtungen zur Anwendung kommen.

- Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Klarlackschichten A, welche vorzugsweise mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren A hergestellt werden, können auch Bestandteil der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen B sein.  
30    Vorteilhafterweise werden diese mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren B hergestellt.

Zu diesem Zweck wird oder werden die Klarlackschicht(en) I im ersten Verfahrensschritt nicht auf die grundierten oder ungrundierten Substrate, sondern auf mindestens eine hierauf befindliche farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III appliziert.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die Klarlackschicht(en) I nach dem Naß-in-naß-Verfahren auf die getrocknete oder abgelüftete, indes nicht ausgehärtete Basislackschicht III aufzutragen.

Hiernach werden in einer ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens B die Basislackschicht(en) III und die Klarlackschicht(en) I partiell ausgehärtet. Danach wird im dritten Verfahrensschritt die Klarlackschicht II appliziert, wonach man die Basislackschicht(en) III, Klarlackschicht(en) I und Klarlackschicht II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.

In der zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens B werden im dritten Verfahrensschritt die Basislackschicht(en) III und die Klarlackschicht(en) I vollständig ausgehärtet, wonach man die äußere Oberfläche im vierten Verfahrensschritt der Klarlackschicht(en) I aufrauht. Hiernach wird im fünften Verfahrensschritt die Klarlackschicht II appliziert und im sechsten Verfahrensschritt vollständig ausgehärtet.

Als Beschichtungsstoff III für die Herstellung der Basislackschicht III kommen die üblichen und bekannten Basislacke, insbesondere Wasserbasislacke, in Betracht.

Beispiele geeigneter Wasserbasislacke sind aus den Patentschriften EP-A-0 089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0 523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510,

EP-A-0 581 211, EP-A-0 708 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43 28 092, EP-A-0 299 148, EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543 817, WO 95/14721, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649 865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A-0 669 356, EP-A-0 634 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261, EP-A-0 424 705, WO 97/49745, WO 97/49747, EP-A-0 401 565, EP-B-0 730 613 oder WO 95/14721 bekannt.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren B können – wie bereits erwähnt – alle vorstehend bei dem Beschichtungsstoff I beschriebenen Applikations-, Härtings- und Aufrauhmethoden und –vorrichtungen zur Anwendung kommen.

Die erfindungsgemäßen Klarlackschichten A und die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen B weisen aufgrund ihrer glasartigen Oberfläche eine außerordentlich hohe Kratzfestigkeit auf. Diese vorteilhafte Eigenschaft wird ergänzt durch ein hervorragendes optisches Eigenschaftsprofil sowie eine hervorragende Witterungsbeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit. Dadurch werden Kraftfahrzeuge, Kunststoffteile, Möbel und sonstige Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch, inklusive Coils und Container, welche mindestens eine erfindungsgemäße Klarlackierung A und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung B enthalten, in ihrem Wert, ihren Gebrauchseigenschaften und ihrer Gebrauchsdauer Produkten, welche nur herkömmliche Lackierungen enthalten, überlegen.

#### **Beispiele 1 und 2 und Vergleichsversuch V1**

**Die Herstellung erfindungsgemäßer Klarlackierungen A (Beispiele 1 und 2) sowie einer nicht erfindungsgemäßen Klarlackierung (Vergleichsversuch V1)**

Bei den Beispielen 1 und 2 und bei dem Vergleichsversuch V1 wurde jeweils eine Klarlackerschicht I aus einem Beschichtungsstoff I auf Prüftafeln aus PMMA

appliziert, während 6 min vorgetrocknet und durch UV-Strahlung einer Energie von 1 bis 2 millijoules/cm<sup>2</sup> teilweise ausgehärtet. Die Klarlackschicht I wurde in allen Fällen in einer solchen Naßschichtdicke aufgetragen, daß in den vollständig ausgehärteten Klarlackschichten der Beispiele 1 und 2 und des Vergleichsversuchs V1 eine Trockenschichtdicke von 25 bis 27 µm resultierte.

Der Beschichtungsstoff I bestand aus 100 Gewichtsteilen eines Urethan(meth)acrylats, welches frei von Hydroxylgruppen war (Ebecryl® 5129 der Firma UCB), 100 Gewichtsteilen eines Polyesterpolyols (Desmophen® der Firma Bayer AG), 2,5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Photoinitiators (Irgacure® 819 der Firma Ciba und Lucirin® TPO der Firma BASF AG), 0,6 Gewichtsteilen eines handelsüblichen UV-Absorbers und Lichtschutzmittels (Mischung aus Tinuvin® 400 und Neutral-HALS der Firma Ciba sowie einem sterisch gehinderten Phenol) und 50 Gewichtsteilen eines handelsüblichen oligomeren Acrylats mit freien Isocyanatgruppen und Acrylatgruppen (Roskydal® 2545 der Firma Bayer AG). Der Beschichtungsstoff I wurde für die Applikation mit einem geeigneten organischen Lösemittel (Gemisch aus Butylacetat, n-Butanol und Ektapro®) auf Spritzviskosität eingestellt.

Auf die partiell ausgehärtete Klarlackschicht I wurde der Beschichtungsstoff II in einer solchen Naßschichtdicke der Klarlackschicht II appliziert, daß nach der vollständigen Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 4 bis 6 µm resultierte.

Im Falle des Beispiels 1 bestand der Beschichtungsstoff II aus 30 Gewichtsteilen eines handelsüblichen (Meth)Acrylatoligomeren (Ebecryl® IRR351 der Firma UCB), 10 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Reaktivverdünners (Servocure® RTT 192 der Firma Servo Delden), 10 Gewichtsteilen einer handelsüblichen Dispersion von Nanopartikeln in einem multifunktionellen Monomeren (High Link® OG 103-31 von der Firma Clariant Hoechst), 2 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Photoinitiators (Lucirin® TPO der Firma BASF AG), 1 Gewichtsteil eines handelsüblichen UV-Absorbers (Cyagard 1164L der Firma

Cytec, sowie 0,05 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Netzmittels auf Siloxanbasis. Der Beschichtungsstoff I wurde für die Applikation mit einem geeigneten organischen Lösemittel (Gemisch aus Butylacetat, n-Butanol und Ektapro®) auf Spritzviskosität (Festkörpergehalt etwa 30 bis 40 Gew.-%) eingestellt.

Der Beschichtungsstoff II des Beispiels 2 entsprach demjenigen des Beispiels 1, nur daß hierin noch zusätzlich 10 Gewichtsteile Siliziumdioxid (Aerosil®) enthalten waren.

Der Beschichtungsstoff II des Vergleichsversuchs V1 entsprach dem Beschichtungsstoff des Beispiels 1, nur daß hierin kein High Link® OG 103-31 enthalten war.

In den Beispielen 1 und 2 sowie in dem Vergleichsversuch V1 wurden die Klarlackschichten I und II nach einer Ruhezeit von 6 min bei 50 bis 60 °C mit UV-Strahlung (1 bis 3 Joules/cm<sup>2</sup>) und thermisch (10 min bei 90 °C) vollständig ausgehärtet.

Die Klarlackschichten wurden dem Abriebtest Taber 5131 mit 100 und 500 Touren mit einer Belastung von einem Kilogramm pro Arm unterzogen. Entsprechende Vorrichtungen sind von der Firma ERICHSEN, F-92508 Rueil-Malmaison, Cedex, Frankreich, erhältlich. Nach der Belastung wurde der Haze nach DIN 67530 bestimmt. Zum Vergleich wurde noch die Abriebfestigkeit reiner Kunststofftafeln aus PMMA und PC bestimmt. Die Tabelle gibt eine Übersicht über die erhaltenen Meßergebnisse. Der Vergleich der Haze-Werte in der Tabelle belegt die überlegene Kratzfestigkeit der erfindungsgemäßen Klarlackschichten A, welche hervorragend dazu geeignet sind, empfindliche Kunststoffoberflächen kratzfest auszurüsten.

**Tabelle:** Die Haze-Werte (Verluste der Lichtdurchlässigkeit in Prozent) der erfindungsgemäßen (Beispiele 1 und 2) und der nicht erfindungsgemäßen (Vergleichsversuch V1) Klarlackschichten

5	Beispiel oder Vergleichsversuch Nr.	Verlust der Lichtdurchlässigkeit nach:	
		100 Touren (%)	500 Touren (%)
10	V1	8	22
	1	4	11
15	2	3	9
	PMMA (zum Vergleich)	30	41
	PC (zum Vergleich)	46	59

20

Des weiteren wurden die erfindungsgemäßen Klarlackschichten der Beispiele 1 und 2 dem für die Alltagspraxis relevanten Schlüsselttest unterzogen. Zu diesem Zweck wurden sie mit einem BIC®-Stift mit einer Kugel von 2 mm Durchmesser unter Belastung geritzt. Hierbei zeigte es sich, daß die erfindungsgemäßen Klarlackschichten erst ab einer Belastung von 2.000 g anzukratzen waren. Die entsprechende Belastung liegt bei dem siloxanhaltigen Einbrennklarlack, welche bei diesem Test als Standard verwendet wird, bei 500 g.

30

**Patentansprüche**

1. Hochkratzfeste mehrschichtige Klarlackierung A für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat, herstellbar, indem man
  - 5 (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert und partiell aushärtet und
  - 10 (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
  - 15 (3) die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.
2. Hochkratzfeste mehrschichtige Klarlackierung A für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat, herstellbar, indem man
  - 20 (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert, aushärtet und aufrauht,
  - 25 (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
  - 30 (3) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.



3. Hochkratzfeste farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat, herstellbar, indem man
- 5 (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislacksschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,
- 10 (2) mindestens eine Klarlacksschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislacksschicht III naß-in-naß appliziert und partiell aushärtet und
- 15 (3) eine weitere Klarlacksschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlacksschicht(en) I appliziert, wonach man
- 20 (4) die Basislacksschicht(en) III und die Klarlacksschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.
4. Hochkratzfeste farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat, herstellbar, indem man
- 25 (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislacksschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,
- 30

- 5
- (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III naß-in-naß appliziert,
- (3) die Basislackschicht III und Klarlackschicht(en) I gemeinsam thermisch und mit aktinischer Strahlung aushärtet,
- 10
- (4) die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I aufrauht,
- (5) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- 15
- (6) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.
- 20
5. Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten mehrschichtigen Klarlackierung A auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat, bei dem man
- 25
- (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert und partiell aushärtet und
- 30
- (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man

- (3) die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.
6. Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten mehrschichtigen Klarlackierung A auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat, bei dem man
- (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert, aushärtet und aufraut,
- (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- (3) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.
7. Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten farb-und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat, bei dem man
- (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,
- (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die

Oberfläche der Basislackschicht III naß-in-naß appliziert und partiell aushärtet und

- 5 (3) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- 10 (4) die Basislackschicht(en) III und die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.
8. Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten farb-und/oder  
effektgebende Mehrschichtlackierung B auf einem grundierten oder  
ungrundierten Substrat, bei dem man
- 15 (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten,  
20 trocknet,
- (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die  
25 Oberfläche der Basislackschicht III naß-in-naß appliziert,
- (3) die Basislackschicht III und Klarlackschicht(en) I gemeinsam thermisch und mit aktinischer Strahlung aushärtet,
- 30 (4) die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I aufrauht,

- (5) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- 5
- (6) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.
9. Die Klarlackierung A nach Anspruch 1 oder 2, die Mehrschichtlackierung B nach Anspruch 3 oder 4, das Verfahren zur Herstellung der Klarlackierung A nach Anspruch 5 oder 6 und das Verfahren zur Herstellung der Mehrschichtlackierung B nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff II Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid enthält.
- 10
10. Die Klarlackierung A nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 9, die Mehrschichtlackierung B nach einem der Ansprüche 3, 4 oder 9, das Verfahren zur Herstellung der Klarlackierung A nach einem der Ansprüche 5, 6 oder 9 und das Verfahren zur Herstellung der Mehrschichtlackierung B nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff I
- 15
- 20
- (a1) mindestens einen Bestandteil mit
- 25
- (a11) mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und gegebenenfalls
- (a12) mindestens einer funktionellen Gruppe, welche mit einer komplementären funktionellen Gruppe (a22) im
- 30

Bestandteil (a2) thermische Vernetzungsreaktionen  
eingehen können,

und

5

(a2) mindestens einen Bestandteil mit

(a21) mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche der Vernetzung  
mit aktinischer Strahlung dienen, und

10

(a22) mindestens einer funktionellen Gruppe, welche mit einer  
komplementären funktionellen Gruppe (a12) im Bestandteil (a1)  
thermische Vernetzungsreaktionen eingehen kann,

15

sowie gegebenenfalls

(a3) mindestens einen Photoinitiator,

(a4) mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung,

20

(a5) mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch  
härtbaren Reaktivverdünner,

(a6) mindestens ein Lackadditiv und/oder

25

(a7) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil,

mit der Maßgabe, daß der Beschichtungsstoff I mindestens einen  
thermisch härtbaren Bestandteil (a7) enthält, wenn der Bestandteil (a1)  
keine funktionelle Gruppe (a12) aufweist.

30

11. Die Klarlackierung A, die Mehrschichtlackierung B, das Verfahren zur Herstellung der Klarlackierung A oder das Verfahren zur Herstellung der Mehrschichtlackierung B nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den funktionellen Gruppen (a11) und (a21) um olefinisch ungesättigte Gruppen oder Epoxidgruppen, insbesondere olefinisch ungesättigte Gruppen, bei den funktionellen Gruppen (a12) um Hydroxylgruppen und bei den komplementären funktionellen Gruppen (a22) und Isocyanatgruppen handelt.
- 10 12. Die Klarlackierung A, die Mehrschichtlackierung B, das Verfahren zur Herstellung der Klarlackierung A oder das Verfahren zur Herstellung der Mehrschichtlackierung B nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Bestandteil (a1) um ein Urethan(meth)acrylat und bei dem Bestandteil (a2) um ein (meth)acrylatfunktionelles (Meth)Acrylatcopolymerisat mit freien Isocyanatgruppen und/oder um ein (meth)acrylatfunktionelles Polyisocyanat handelt.
- 15 13. Die Verwendung der Klarlackierung A gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 9 bis 12, der Mehrschichtlackierungen B gemäß einem der Ansprüche 3, 4 oder 9 bis 12, des Verfahrens zur Herstellung der Klarlackierung A gemäß einem der Ansprüche 5, 6 oder 9 bis 12 oder des Verfahrens zur Herstellung der Mehrschichtlackierung B gemäß einem der Ansprüche 7 bis 12 in der Kraftfahrzeugserienlackierung, der Kraftfahrzeugreparaturlackierung, der Kunststofflackierung, der Möbellackierung und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coatings und Container Coatings.
- 25 14. Kraftfahrzeuge, Kunststoffteile, Möbel und sonstige Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch, inklusive Coils und Container, enthaltend mindestens eine Klarlackierung A gemäß einem der Ansprüche
- 30

- 5 1, 2 oder 9 bis 12, mindestens eine Mehrschichtlackierung B gemäß einem der Ansprüche 3, 4 oder 9 bis 12, mindestens eine mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 5, 6 oder 9 bis 12 hergestellte Klarlackierung A und/oder mindestens eine mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 7 bis 12 hergestellte Mehrschichtlackierung B.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/03267

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B05D7/00 B05D3/02 B05D3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 568 967 A (HERBERTS & CO GMBH) 10 November 1993 (1993-11-10) cited in the application the whole document -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 October 2000

Date of mailing of the international search report

27/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03267

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0568967 A	10-11-1993	DE 4215070 A	11-11-1993
		DE 59307302 D	16-10-1997
		JP 6063494 A	08-03-1994
		US 5425970 A	20-06-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/03267

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B05D7/00 B05D3/02 B05D3/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 568 967 A (HERBERTS & CO GMBH) 10. November 1993 (1993-11-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brothier, J-A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/03267

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0568967 A	10-11-1993	DE 4215070 A	11-11-1993
		DE 59307302 D	16-10-1997
		JP 6063494 A	08-03-1994
		US 5425970 A	20-06-1995